

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-135666

⑬ Int. Cl.⁵H 01 M 4/62
4/06

識別記号

府内整理番号

C 8222-5H
T 8222-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ電池およびその負極活物質

⑯ 特願 昭63-287737

⑰ 出願 昭63(1988)11月16日

⑱ 発明者 中村精伸 広島県竹原市竹原町1532-15

⑲ 発明者 植村豊秀 広島県竹原市竹原町652-15

⑳ 発明者 井上秀利 広島県竹原市竹原町1533-1

㉑ 出願人 三井金属鉱業株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

㉒ 代理人 弁理士伊東辰雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

アルカリ電池およびその負極活物質

2. 特許請求の範囲

1. 亜鉛合金粉末、電解液を有し、該亜鉛合金粉末 100重量部に対して 0.001~1.0重量部のポリグリセリン脂肪酸エステルを添加した負極材を有するアルカリ電池。

2. 亜鉛合金粉末 100重量部に対して 0.001~1.0重量部のポリグリセリン脂肪酸エステルを該亜鉛合金粉末の表面に被覆して成るアルカリ電池用負極活物質。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はアルカリ電池およびその負極活物質に関するもので、詳しくは負極活物質として用いられる亜鉛合金粉末または電解液であるアルカリ水溶液等にポリグリセリン脂肪酸エステルを該亜鉛合金粉末 100重量部に対して 0.001~1.0重量部添加することにより、水素ガス発生量が著しく抑制され、

しかも電池性能が向上されたアルカリ電池およびその負極活物質に関するもの。

[従来の技術]

亜鉛を負極活物質として用いたアルカリ電池等においては、水酸化カリウム水溶液等の強アルカリ性電解液を用いるため、電池を密閉しなければならない。この電池の密閉は電池の小型化を図る際には特に重要であるが、同時に電池保存中の亜鉛の腐食により発生する水素ガスを閉じ込めることになる。従って長期保存中に電池内部のガス圧が高まり、密閉が完全なほど爆発等の危険が伴なう。

その対策として、負極活物質である亜鉛の腐食を防止して、電池内部の水素ガス発生を少なくすることが研究され、水銀の水素過電圧を利用した汞化亜鉛を負極活物質として用いることが専ら行なわれている。このため、今日市販されているアルカリ電池の負極活物質は 3.0重量%程度の多量の水銀を含有しており、社会的ニーズとして、より低水銀のもの、あるいは無水銀の電池の開発が

強く期待されるようになってきた。

そこで、電池内の水銀含有量を低減させるべく、亜鉛に各種金属を添加した亜鉛合金粉末に関する提案が種々なされている。例えば、亜鉛に鉛を添加した亜鉛合金粉末、あるいは亜鉛に鉛とインジウムを添加した亜鉛合金粉末(特開昭58-181266号公報)等がある。またガリウム、アルミニウム等を添加した亜鉛合金粉末も提案されている。

[発明が解決しようとする課題]

このように亜鉛合金粉末を用いることにより、確かに水銀含有量をある程度低減させても水素ガス発生を抑制させることができたが、一方では水銀含有量を著しく低減させた際に伴なう放電性能の劣化という課題が顕在化してきた。即ち、社会的ニーズに対応して亜鉛合金粉末の水銀含有量を0.1~0.2重量%程度に低減させると、従来の3.0重量%程度の水銀含有量のものと比較して水素ガス発生率が4~5倍程度に増大してしまうと共に、放電性能が80%程度まで劣化してしまう。

この原因としては次のことが考えられる。

本発明者らは、この目的に沿って鋭意研究の結果、亜鉛合金粉末から成る負極活物質またはアルカリ水溶液から成る電解液等にポリグリセリン脂肪酸エステルを特定量添加することにより、ポリグリセリン脂肪酸エステルを無添加のものに比べて著しく水素ガス発生が抑制され、しかも放電性能が向上されたアルカリ電池が得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明のアルカリ電池は、亜鉛合金粉末、電解液を有し、該亜鉛合金粉末100重量部に対して0.001~1.0重量部のポリグリセリン脂肪酸エステルを添加した負極材を有するアルカリ電池にある。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明において、負極活物質として用いられる亜鉛合金粉末としては、鉛やアルミニウムを始めとしてインジウム、マグネシウム、カルシウム、カドミウム、錫、ガリウム、ニッケル、銀等のうちの少なくとも一種が一定量含有されたものが例示される。この亜鉛合金粉末の製造方法としては、

即ち、電池内における水銀の作用としては以下のことが考えられる。

- (1)亜鉛合金粉末粒子間の電気的接觸を助ける。
- (2)亜鉛合金粉末粒子表面に不働態化被膜が生成するのを抑制し、亜鉛の均一溶解に効果がある。
- (3)亜鉛の耐食性を向上させ、亜鉛の腐食に伴なって生成する水素ガス気泡により亜鉛合金粉末粒子間の電気的接觸が阻害されるのを抑制する。

しかるに、亜鉛合金粉末の水銀含有量が0.2重量%以下という超低水銀量になった場合、特に第(3)項の水銀の作用が充分に發揮されなくなってくるために放電性能が劣化すると考えられる。

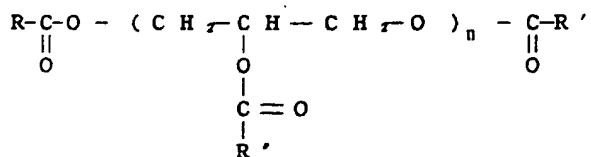
本発明はかかる現状に鑑み、水銀の含有率を著しく減少させつつ、水素ガス発生が抑制され、しかも放電性能が高い水準に維持されたアルカリ電池およびその負極活物質を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

例えば亜鉛溶湯中に、所望により鉛、アルミニウム等の添加元素を所定量添加し、搅拌して合金化させた後、圧縮空気によりアトマイズし、粉体化させ、さらに細い分けを行なって整粒して得られた粉末を用いる。この亜鉛合金粉末中の各添加元素の含有率は、0.001~0.5重量%が一般的である。

本発明においては、上記亜鉛合金粉末の製造際に所定量の水銀をさらに添加して得られる汞化亜鉛合金粉末、上記亜鉛合金粉末を例えばV型ミルまたは回転ドラム等を用いて所定量の水銀で乾式汞化して得られる汞化亜鉛合金粉末、もしくは上記亜鉛合金粉末を例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の希アルカリ溶液中で所定量の水銀で湿式汞化して得られる汞化亜鉛合金粉末を用いてもよく、この場合、汞化亜鉛合金粉末中の水銀含有率は従来より少ない量、すなわち3.0重量%以下であることが望ましいが、低公害性を考慮すると1.5重量%以下であることがさらに望ましい。

また、本発明において用いられるポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、下記一般式



で表されるものが最も好ましく用いられる。

上式中のR, R', R'はH, アルキル基、アルケニル基のうちのいずれか一種を示し、R, R', R'は同一または異なってもよい。なお、R'としては上式中のnの数によってn個(R₁'～R_n')存在するが、これらも同一または異なってもよい。ここでR, R', R'で表される基の炭素数の好ましい範囲は1～20であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等

させることによって亞鉛合金粉末表面にポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層を形成させ、これを負極活性物質として用いることが、水素ガス発生抑制効果、放電性能の向上効果の点から最も好ましい。

なお、本発明にあっては、上記のポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層を表面に形成させた亞鉛合金粉末を、前述の亞鉛合金粉末を汞化する方法と同様の方法によって汞化して、亞鉛合金粉末表面にポリグリセリン脂肪酸エステルと水銀とが混在した状態のコーティング層を形成させて用いてもよい。また、上述のポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層を表面に形成させた亞鉛合金粉末と共に負極材を形成する電解液中に水銀を添加、混合して用いてもよい。

ここで負極材中に添加するポリグリセリン脂肪酸エステルの添加量は、上記亞鉛合金粉末100重量部に対して0.001～1.0重量部である。ポリグリセリン脂肪酸エステルの添加量が0.001重量部未満では亞鉛の耐食性を改善して水素ガス発生を

のアルキル基、あるいはcis-9-ヘプタデセニル基等のアルケニル基が挙げられ、特に好ましくはヘプタデシル基である。

また、前記一般式中のnは1以上の整数を示し、好ましくは8である。

なお、本発明において用いられるポリグリセリン脂肪酸エステルは、1種類のポリグリセリン脂肪酸エステルであっても、あるいは2種以上の混合物であってもよい。

本発明のアルカリ電池にあっては、前記亞鉛合金粉末と水酸化カリウム水溶液等の電解液を有する負極材中に、上述のポリグリセリン脂肪酸エステルを添加する。添加する方法としては、亞鉛合金粉末にポリグリセリン脂肪酸エステルを被覆させ、これを負極活性物質として用いるか、あるいは水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等の電解液またはゲル化剤に添加する方法等が例示されるが、本発明にあってはポリグリセリン脂肪酸エステルを添加したトルエン等の溶媒中に亞鉛合金粉末を入れて混合した後、溶媒を乾燥揮発

防止するといった本発明の効果が得られず、1.0重量部を超えた場合には放電時に、亞鉛合金粉末表面上に形成させたポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層中、電解液中等に存在するポリグリセリン脂肪酸エステルがパリヤーとなって亞鉛の溶解反応が阻害される等して良好な放電性能が得られない。

これらポリグリセリン脂肪酸エステルによる作用効果は充分に解明されていないが、推定するに、電池の保存中はポリグリセリン脂肪酸エステルが亞鉛合金粉末の表面に吸着してインヒビターとして働くために亞鉛の耐食性の向上に効果があり、亞鉛の腐食に伴なう水素ガス発生が抑制され、さらに、放電時において従来見られた水素ガス気泡による亞鉛合金粉末粒子間の電気的接触の阻害といった悪影響が抑制される等によって放電性能が向上するものと考えられる。

【実施例】

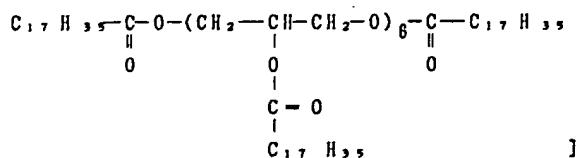
以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例1～5および比較例1～3

純度99.997%以上の亜鉛地金を約500℃で溶融し、これに水銀を除いた第1表に示す各元素を添加して亜鉛合金を作成し、これを高圧アルゴンガス（噴出圧5kg/cm²）を使って粉体化した。この粉体を50～150メッシュの粒度範囲に篩い分けして亜鉛合金粉末を得た。

次に水酸化カリウム10%のアルカリ性溶液中に上記粉末に第1表に示す含有割合となるように水銀を添加して、汞化処理を行なって第1表に示す汞化亜鉛合金粉末を得た。

次に、ポリグリセリン脂肪酸エステル〔日本油脂㈱製、商品名：ユニグリGS-106、組成：ヘキサグリセリンステアリン酸エステル；



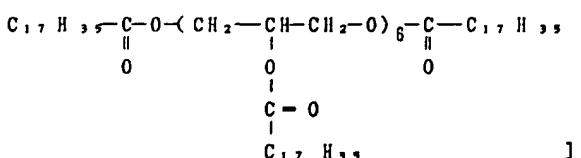
を添加し、溶解させたトルエン溶媒中に上記の汞化亜鉛合金粉末を投入し、混合しながらトルエン

Ω、20℃の放電条件により終止電圧0.9Vまでの放電持続時間を測定し、ポリグリセリン脂肪酸エステルを含まない従来の負極材を用いた比較例1の測定値を100とした指數で示した。その結果を第1表に示した。

また、上記負極材を用いて60℃で20日間のガス発生率(mL/g・day)を測定し、その結果をポリグリセリン脂肪酸エステルを含まない従来の負極材を用いた比較例1の測定値を1.00とした指數で第1表に併記した。

実施例6

実施例2におけるものと同様の未汞化の亜鉛合金粉末の表面に、汞化処理を施さずに実施例2と同様の方法でポリグリセリン脂肪酸エステル〔日本油脂㈱製、商品名：ユニグリGS-106、組成：ヘキサグリセリンステアリン酸エステル；



を乾燥揮発させ、汞化亜鉛合金粉末の表面に第1表に示す割合のポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層を形成させ、負極活物質とした。

また、濃度40%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものにゲル化剤としてカルボキシメチルセルロースとポリアクリル酸ソーダを1.0%程度加えて電解液を作成した。

上記で得られた負極活物質3.0gおよび電解液1.8gを混合してゲル化したものを負極材とした。また、二酸化マンガンと導電剤を混合して正極材とした。これらの負極材と正極材を用いて、第1図に示すアルカリマンガン電池を作成して試験を行なった。

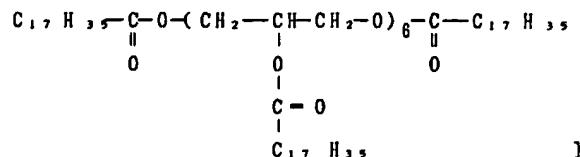
第1図のアルカリマンガン電池は、正極缶1、正極2、負極（ゲル化した汞化亜鉛合金粉末）3、セパレーター4、封口体5、負極底板6、負極集電体7、キャップ8、熱収縮性樹脂チューブ9、絶縁リング10、11、外装缶12で構成されている。

このアルカリマンガン電池を用いて放電負荷2

を用いて第1表に示す割合のポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層を形成させた後に、同じく実施例2と同様の方法で第1表に示す割合となるよう汞化処理を施して得られたものを負極活物質として用いた以外は実施例2と同様の方法で放電持続時間およびガス発生率の測定を行ない、それぞれの結果を第1表に併記した。

実施例7

実施例2におけるものと同様の未汞化の亜鉛合金粉末の表面に、汞化処理を施さずに実施例2と同様の方法でポリグリセリン脂肪酸エステル〔日本油脂㈱製、商品名：ユニグリGS-106、組成：ヘキサグリセリンステアリン酸エステル；

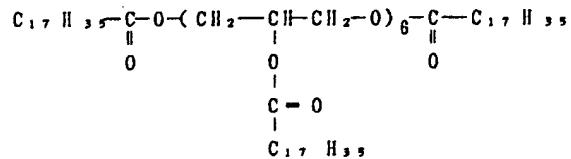


を用いて第1表に示す割合のポリグリセリン脂肪酸エステルのコーティング層を形成させて得られた負極活物質3.0gと、水銀3.0mgを、実施例2

と同様の電解液 1.8 g に添加、混合してゲル状化したものを負極材とした以外は実施例 2 と同様の方法で放電持続時間およびガス発生率の測定を行ない、それぞれの結果を第 1 表に併記した。

实施例 8

実施例2と同様の電解液 1.8 g に、同じく実施例2におけるものと同様の汞化亜鉛合金粉末 3.0 g とポリグリセリン脂肪酸エステル [日本油脂㈱製、商品名：ユニグリ GS-106、組成：ヘキサグリセリンステアリン酸エステル；



3.0mgを添加、混合してゲル状化したものを負極材とした以外は実施例2と同様の方法で放電持続時間およびガス発生率の測定を行ない、それぞれの結果を第1表に併記した。

表 1

実施例	ポリグリセリン脂肪酸 エリストール(重合部) (高分子量)	亞鉛合金粉末組成	放電時間 (指數)	ガス発生率 (指數)
実施例1	0.001(液相)	Zn-0.05VXPb-0.05VtX A-0.05MIXL-0.1MIXHg	125	0.16
実施例2	0.1(液相)	A-0.05MIXL-0.1MIXHg A-0.05MIXL-0.1MIXHg	127	0.15
実施例3	1.0(液相)	Zn-0.05VXPb-0.05VtX A-0.05MIXL-0.1MIXHg	126	0.14
実施例4	0.1(液相)	A-0.05VXPb-0.05VtX Zn-0.05VXPb-0.05VtX	126	0.18
実施例5	0.1(液相)	I-0.1MIXHg-0.05VtX Zn-0.05VXPb-0.05VtX	127	0.10
実施例6	0.1(液相)	A-0.05MIXL-0.1MIXHg A-0.05MIXL-0.1MIXHg	127	0.13
実施例7	0.1(液相)	A-0.05MIXL-0.1MIXHg Zn-0.05VXPb-0.05VtX	128	0.14
実施例8	0.1(液相)	A-0.05MIXL-0.1MIXHg Zn-0.05VXPb-0.05VtX	128	0.16
比較例1	—	A-0.05MIXL-0.1MIXHg A-0.05MIXL-0.1MIXHg	100	1.00
比較例2	—	Zn-0.05VXPb-0.05VtX I-0.1MIXHg	98	1.45
比較例3	—	A-0.05MIXL-0.1MIXHg A-0.05MIXL-0.1MIXHg	125	0.35

1) 本研究室アセチルセルロース100重量部に對する未炭化鉻鉈合金粉末に被覆した後、水銀を亜鉈合金に於ける層。

2) 本研究室アセチルセルロース100重量部に對する未炭化鉻鉈合金粉末に被覆した後、水銀を亜鉈合金に於ける層。

3) 本研究室アセチルセルロース100重量部に對する未炭化鉻鉈合金粉末に被覆した後、水銀を亜鉈合金に於ける層。

第1表に示されるごとく、ポリグリセリン脂肪酸エステルを水銀の含有割合が0.1重量%である汞化亜鉛合金粉末に被覆したものを負極活物質とした負極材を用いた実施例1～4は、ポリグリセリン脂肪酸エステルを負極材に添加しなかった比較例1～2に比べて、負極活物質である汞化亜鉛合金粉末の組成の相違に拘らず、水素ガス発生率が著しく低減され、しかもこの負極材を組み込んだアルカリ電池は放電性能が優れていた。

また、実施例5は水銀の含有割合が1.0重量%である汞化亜鉛合金粉末にポリグリセリン脂肪酸エステルを被覆したものを負極活性物質とした負極材を用いたものであるが、この場合にもポリグリセリン脂肪酸エステルを負極材に添加しなかった比較例3に比べて、この負極材を組み込んだアルカリ電池の放電性能は向上し、水素ガス発生率が著しく低減された。

さらに、実施例6はポリグリセリン脂肪酸エステルを未重合の亜鉛合金粉末の表面に被覆した後に重合処理を施したもののが負極活性質とした負極

材を用いたものであるが、この場合にも水素ガス発生率が著しく低減され、しかもこの負極材を組み込んだアルカリ電池は放電性能が優れていた。

実施例7はポリグリセリン脂肪酸エステルを未永化の亜鉛合金粉末の表面に被覆したものを負極活性物質とし、水銀と共に電解液中に添加、混合して得られた負極材を用いたものであるが、この場合においても水素ガス発生率の著しい低減、この負極材を組み込んだアルカリ電池の放電性能の向上が顕著であった。

実施例8はポリグリセリン脂肪酸エステルを電解液であるアルカリ水溶液中に所定量を添加、混合した負極材を用いたものであるが、この場合にも水素ガス発生の抑制に効果があり、しかもこの負極材を組み込んだアルカリ電池における放電性能の向上にも効果があった。

[発明の効果]

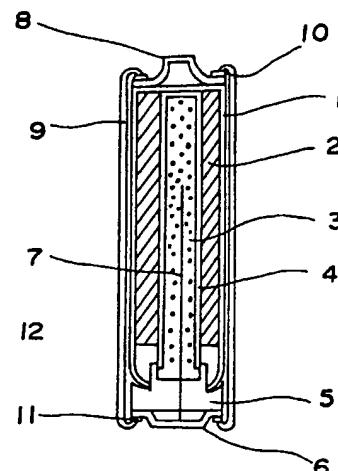
以上説明のごとく、特定量のポリグリセリン脂肪酸エステルを添加した負極材を有する本発明のアルカリ電池によれば、水銀の含有割合を従来よ

り低下させた場合、特に水銀の含有割合を用いる亜鉛合金粉末の 0.2重量%以下という超低水銀量とした場合においても、電池内における水素ガス発生が著しく抑制され、しかも電池性能が向上される。また、水銀を従来より低含有率にすることができるので社会的ニーズにも沿ったものである。特に、亜鉛合金粉末を特定量のポリグリセリン脂肪酸エステルで被覆した負極活性物質を用いることによってその効果は一層顕著である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係わるアルカリマンガン電池の側断面図を示す。

- 1 : 正極缶、 2 : 正極、 3 : 負極、
- 4 : セバレーター、 5 : 封口体、
- 6 : 負極底板、 7 : 負極集電体、
- 8 : キャップ、 9 : 熱収縮性樹脂チューブ、
- 10, 11 : 絶縁リング、 12 : 外袋缶。



第 1 図